

Japanese Patent Public Disclosure No. 25515/99

Japanese Patent Application No. 178271/97

Filed: July 3, 1997

Applicant: Kao Corp.

Title of Invention: Optical Recording Medium

Claims

1. An optical recording medium having a substrate and an optical reflective layer provided on the substrate characterized in that, the reflective layer is made of a Ag-Ru alloy containing 0.5-20atm.% of Ru in Ag.
2. An optical recording medium having a substrate and an optical reflective layer provided on the substrate characterized in that, the reflective layer is made of a Ag-Ru-based alloy containing 0.5-10atm.% of Ru in Ag and further containing 0.1-10atm.% of at least one element selected from Rh, Pd, Ir, Pt and Au.
3. The optical recording medium of claim 1 or 2, wherein a recording layer of organic coloring matter is provided between the substrate and the reflective layer.

The objective of the present invention is to provide an optical recording medium having an optical reflective layer of

Ag-Ru alloy or Ag-Ru-based alloy which exhibits higher reflectance than Al-based alloy and is less expensive than Au, thereby improving chemical stability compared with a reflective layer of Ag and improving reliability and durability of the recording medium.

Fig.1 shows a cross-sectional view of an optical disk of a CD-R (CD-Recordable) type as an embodiment of the optical recording medium of the present invention. Recording layer 2 of organic coloring matter, optical reflective layer 3 and protective layer 4 are in order provided on substrate 1.

Example 1

An optical disk of CD-R type having a recording layer of cyanin-based organic coloring matter and an optical reflective layer of Ag-Ru alloy (Ru: 3atm.%) was manufactured from a polycarbonate substrate having a diameter of 120mm and a thickness of 1.2mm and spiral guide grooves by the following steps:

A cyanin-based coloring matter was dissolved in an organic solvent, and impurities were removed by filtering. Then, the solution containing the coloring matter was applied on a substrate by spin coating. The substrate was heat-treated in a oven to completely remove the solvent, so that a

recording layer of organic coloring matter was obtained. Then, an optical reflective layer of Ag-Ru alloy (Ru: 3atm.%) having a thickness of 100nm was formed by DC magnetron sputtering. In the sputtering, the film of Ag-Ru alloy was formed by using pure Ag as a target and positioning a chip of Ru on the target. The composition of the film of Ag-Ru alloy was analyzed by ICP for a film of a single layer of Ag-Ru alloy directly formed on a glass substrate. Then, an ultraviolet-curing resin was applied on the reflective layer by spin coating and was cured by irradiating ultraviolet, so that a protective layer was formed. The thickness of the cured protective layer was 5 μ m.

Example 2

An optical disk of CD-R type was manufactured by the same process of Example 1 except that the optical reflective layer was formed from Ag-Ru-Pd alloy (Ru: 4atm.%, Pd: 2atm.%).

Example 3

An optical disk of CD-R type was manufactured by the same process of Example 1 except that the optical reflective layer was formed from Ag-Ru-Au alloy (Ru: 7atm.%, Pd: 1atm.%).

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-25515

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月29日

(51) Int.Cl.⁸
 G 1 1 B 7/24
 C 2 2 C 5/06
 // C 2 3 C 14/14

識別記号
 5 3 8

F I
 G 1 1 B 7/24 5 3 8 E
 C 2 2 C 5/06 Z
 C 2 3 C 14/14 D

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-178271
 (22) 出願日 平成9年(1997) 7月3日

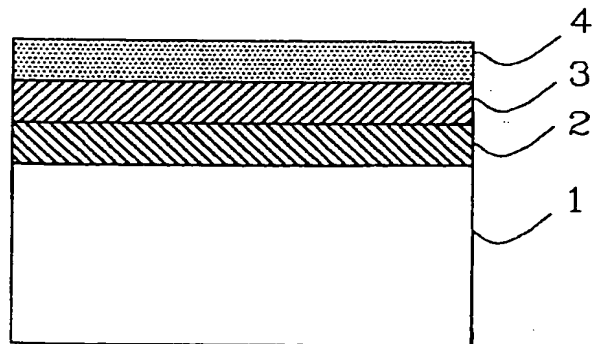
(71) 出願人 000000918
 花王株式会社
 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
 (72) 発明者 小林 功
 栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会
 社研究所内
 (72) 発明者 恩田 智彦
 栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会
 社研究所内
 (74) 代理人 弁理士 笹島 富二雄

(54) 【発明の名称】 光記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 銀光反射層に比べて化学的安定性を改善し、光反射層の信頼性及び耐久性を向上する。

【解決手段】 基板1上に、有機色素記録層2、光反射層3、及び保護層4を順次積層して構成した光記録媒体の光反射層3を、銀にルテニウムを0.5～20原子%含有した銀-ルテニウム合金、又は、銀にルテニウムを0.5～10原子%含有し、且つ、ロジウム、パラジウム、イリジウム、白金、金のうち少なくとも1種以上の元素を0.1～10原子%含有する銀-ルテニウム合金で形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】基板と、該基板上に積層される光反射層とを有する光記録媒体において、前記光反射層が、銀にルテニウムを0.5～20原子%含有した銀-ルテニウム合金からなることを特徴とする光記録媒体。

【請求項2】基板と、該基板上に積層される光反射層とを有する光記録媒体において、前記光反射層が、銀にルテニウムを0.5～10原子%含有し、且つ、ロジウム、パラジウム、イリジウム、白金、金のうちから選択した少なくとも1種以上の元素を0.1～10原子%含有する銀-ルテニウム基合金からなることを特徴とする光記録媒体。

【請求項3】前記基板と光反射層との間に、有機色素記録層を設けた請求項1又は2に記載の光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光記録媒体に関し、特に、銀を主成分とする銀-ルテニウム合金、或いは、銀-ルテニウム基合金の光反射層を有する光記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、光記録媒体である光ディスクの光反射層には、金或いはアルミニウム合金が広く用いられている。金は反射率が高く、しかも化学的に安定であるため、主に有機色素を記録層に有する追記型光ディスク(CD-R等)に利用されている。ただし、金は高価であり、製造コストを削減するためにはより安価な材料が望まれる。

【0003】一方、アルミニウム合金は、安価で、比較的高い反射率を有し、化学的にも比較的安定なため、再生専用の光ディスク(CD-ROM、DVD-ROM等)や、書換え型光ディスク(CD-RW、DVD-RAM、MO等)に用いられている。しかし、追記型光ディスクであるCD-Rの光反射層では、有機色素記録層における光ビームの減衰を補えるに十分な高い反射率が要求されるため、反射率が金ほど高くはないアルミニウム合金を用いるまでには至っていない。

【0004】金やアルミニウム合金以外の光反射層材料としては、金と同程度或いはそれ以上の反射率を有する銀が考えられる(特開昭57-212638号公報等参照)。しかも、銀は金よりもはるかに安価であるため、高い反射率と経済性との両面を満足し、追記型光ディスクであるCD-Rの光反射層にも適用し得るものである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、銀は化学的にはそれほど安定ではなく、これを光記録媒体の光反射層として利用した場合、光記録媒体の信頼性に問題が生じるおそれがある。特に、その光記録媒体を長期間保存した際にエラー発生率が増加するといった問題が生

じ易い。

【0006】銀の化学的安定性を向上させる方法としては、銀に他の金属元素を添加し、銀合金を形成する方法が提案されている(例えば、特開昭61-134945号公報、特開平3-122845号公報等参照)。本発明者も、それらの合金を用いて光ディスクを作製し、その耐環境試験を行なったが、十分な性能は得られなかった。

【0007】本発明はこのような従来の問題点に鑑み、アルミニウム合金よりも反射率が高く、且つ、金より安価な銀-ルテニウム合金、或いは、銀-ルテニウム基合金の光反射層を用いることにより、銀を用いた光反射層に比べ化学的安定性を向上させ、信頼性及び耐久性の優れた光記録媒体を提供することを目的とする。尚、特開平5-21704号公報には、光反射層の多数の候補材料のうちの1つとして銀が例示されており、これら候補材料を用いた光反射層の化学的安定性を高めるための10種以上の添加元素の1つとしてルテニウムが例示されている。しかしながら、銀とルテニウム合金についての記載はなく、組成比率等の詳細な記載も全くなく、実施例にも記載されていない。即ち、特定の組成比率の銀-ルテニウム合金反射膜が記載或いは示唆されているとは言えない。

【0008】

【課題を解決するための手段】このため、請求項1に係る発明では、基板と、該基板上に積層される光反射層とを有する光記録媒体において、光反射層を、銀にルテニウムを0.5～20原子%含有した銀-ルテニウム合金で構成する。同様に、請求項2に係る発明では、基板と、基板上に積層される光反射層とを有する光記録媒体において、前記光反射層を、銀にルテニウムを0.5～10原子%含有し、且つ、ロジウム、パラジウム、イリジウム、白金、金のうちから選択した少なくとも1種以上の元素を0.1～10原子%含有する銀-ルテニウム基合金で構成する。

【0009】このような構成とすることにより、光反射層の化学的安定性を向上させることができる。銀-ルテニウム合金或いは銀-ルテニウム基合金において、ルテニウム含有率が0.5原子%よりも少ない場合には、銀に顕著な化学的安定性を付加することができない。逆に、銀以外の原子が20原子%よりも多いと化学的安定性は増加するが、銀合金の反射率が低下すると共に、高価なルテニウム、ロジウム、パラジウム、イリジウム、白金、金等の含有率が増えるため経済的にも好ましくない。

【0010】本発明の光記録媒体は、再生専用型、書換え型、追記型のいずれのタイプの光記録媒体にも適用できるが、請求項3に係る発明のように、前記基板と光反射層との間に、有機色素記録層を設け、高反射率と経済性を強く要求される追記型の光記録媒体として用いた

場合に最も効果的である。この場合、光反射層の上に、保護層、接着層、第2基板などの層を順次積層した構成としてもよい。

【0011】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を図面に基づいて説明する。図1は、本発明の光記録媒体の一実施形態である追記型光ディスクの構造を示す断面図である。基板1の上に、有機色素記録層2、光反射層3、及び保護層4が順次積層してある。

【0012】基板1は、記録用光ビーム及び再生用光ビームに対して透明な材質、例えば樹脂やガラス等から構成するのが好ましく、特に、取り扱いが容易で安価であることから、樹脂が好ましい。樹脂としては具体的には例えば、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ABS樹脂等を用いることができる。基板の形状及び寸法は特に限定されないが、通常、ディスク状であり、その厚さは、通常0.5～3mm程度、直径は40～360mm程度である。基板の表面には、情報を記録したプリピット或いはトラッキング用やアドレス用のためにグルーブ等の所定のパターンが必要に応じて設けられる。

【0013】有機色素記録層2を形成する色素薄膜の色素としては、光、例えばレーザのエネルギーを吸収して光学的性質が変化するものであれば、特に制限されない。具体的には、有機色素であるシアニン系色素、スクアリウム系色素、クロコニウム系色素、アズレニウム系色素、トリアリールアミン系色素、アントラキノン系色素、含金属アゾ系色素、ジチオール金属錯塩系色素、インドアニリン金属錯体系色素、フクロシアニン系色素、ナフトロシアニン系色素、分子間CTコンプレックス系色素等が好ましく用いられる。また、これらの色素は単独で或いは併用して用いることができる。また、色素薄膜には、酸化防止剤、バインダー等を添加することができる。

【0014】有機色素記録層2の形成方法としては、有機色素を有機溶媒に溶解して、透明な基板1上にスピンコートする方法が好ましく用いられるが、フクロシアニン系色素のように昇華性を有する色素については蒸着法を用いることもできる。有機色素記録層2の色素薄膜の膜厚は、レーザ等の記録するために用いられる光のエネルギーに対する記録感度、性能係数等を考慮して、使用する波長、光反射層3の光学物性及び色素薄膜の材質等に応じて適宜選択され、通常、120～150nmの範囲である。

【0015】光反射層3は、銀にルテニウムを0.5～20原子%含有した銀-ルテニウム合金、又は、銀にルテニウムを0.5～10原子%含有し、更に、ロジウム、パラジウム、イリジウム、白金、金のうちから選択した少なくとも1種以上の元素を0.1～10原子%含有する銀-ルテニウム基合金が用いられる。銀-ルテニ

ウム合金におけるルテニウムの組成比率は、高い反射率を得るためには10原子%以下が好ましく、特に、5原子%以下が更に好ましい。同様に、銀-ルテニウム基合金における銀以外の元素を併せた組成比率についても、10原子%以下が好ましく、特に、5原子%以下が更に好ましい。光反射層3の厚さは、通常10～200nmに設定される。これより薄いと高い反射率は得られず、また、これより厚くても顕著な効果が現れない。

【0016】光反射層3の形成方法は特に限定されないが、均質な膜を容易に形成でき、大量生産も容易である、スパッタリング法や真空蒸着法等の気相成長法を用いるのが好ましい。保護層4は、光反射層3を形成した後、耐摩擦性や耐食性を向上させるために、単層または複数層設けられる。

【0017】この保護層4は、種々の有機系或いは無機フィラーを混合した有機系物質から構成されることが好ましく、特に、放射線硬化型化合物やその組成物を、電子線、紫外線等の放射線により硬化させた物質から構成されることが好ましい。保護層の厚さは、通常、合計で0.1～100μm程度であり、スピンコート、グラビア塗布、スプレーコート、ロールコート等、通常の方法により形成することができる。

【0018】上述した構成の追記型光ディスクでは、基板1側から記録用光ビームを照射することにより、有機色素記録層2の光学的性質を変化させて情報信号を記録する。一方、再生時には、記録用光ビームよりも弱く、有機色素記録層2の光学的性質が変化しない程度の再生用光ビームを基板1側から照射し、その反射光に基づいて、記録された情報信号を読み出す。この反射光は、有機色素記録層2で減衰するが、銀-ルテニウム合金、又は、銀-ルテニウム基合金を用いた光反射層3は、アルミニウム合金以上の反射率を有し、実用上問題のない強度の反射光を得ることができる。

【0019】更に、銀-ルテニウム合金、又は、銀-ルテニウム基合金を用いた光反射層3は、従来、銀反射層の欠点とされていた信頼性、耐久性が改善され、金反射膜を用いた光ディスクと同等の信頼性、耐久性を示す。これにより、例えば、光ディスクを高温高湿度下で長期間保存した場合でも、エラー発生率が著しく大きくなるようなことはない。

【0020】尚、本発明は上述した追記型光記録媒体の他、再生専用型、書換え型等の各種光記録媒体に適用可能である。再生専用型の光記録媒体の場合には、上述した基板と光反射層との他に、保護層、接着層、第2基板等を有するものが考えられ、書換え型の光記録媒体の場合には、上述した基板と光反射層との他に誘電体層、相変化型記録層、保護層、接着層、第2基板等の層を有するものが考えられる。また、磁気を利用した書換え型光記録媒体（光磁気ディスク等）の場合には、上述した基板と光反射層との他に、干渉層、再生層、非磁性中間

層、磁性記録層、磁性書込み層、保護層等の層を有するものが考えられる。

【0021】〔実施例〕以下に本発明の効果を具体的に示すために、実施例をあげて説明する。

（実施例1）直径120mm、板厚1.2mmの螺旋状の案内溝を有するポリカーボネート基板を用い、シアニン系有機色素を有機色素記録層に、銀-ルテニウム合金（ルテニウム3原子%）を光反射層に用いた追記型光ディスク（CD-R）を作製した。

【0022】まず、シアニン色素を有機溶媒に溶解し、フィルターで濾過して不純物を取り除いた後、スピニング（エイブル社製）により基板上に塗布した。続いて、オーブンで加熱処理を行い、溶媒を完全に除去し、有機色素記録層を得た。次に、DCマグネトロンスパッタ装置により、膜厚100nmの銀-ルテニウム合金（ルテニウム3原子%）光反射層を成膜した。ターゲットには、純銀を用い、ターゲット上にルテニウムのチップを配置することにより、銀-ルテニウム合金膜を得た。組成比率は、ガラス基板上に直接銀-ルテニウム合金の単層膜を形成し、誘導結合プラズマ発光分光分析装置（ICP）にて、組成分析を行った。

【0023】光反射膜を形成した後、紫外線硬化型樹脂をスピニング法で塗布し、紫外線照射によって硬化させ保護層を形成した。保護層の硬化後の膜厚は5μmであった。

（実施例2）光反射層を、銀-ルテニウム合金（ルテニウム10原子%）で形成した以外は、実施例1と同様にして追記型光ディスクを作製した。

【0024】（実施例3）光反射層を、銀-ルテニウム-ロジウム合金（ルテニウム2原子%、ロジウム1原子%）で形成した以外は、実施例1と同様にして追記型光ディスクを作製した。

（実施例4）光反射層を、銀-ルテニウム-パラジウム合金（ルテニウム4原子%、パラジウム2原子%）で形成した以外は、実施例1と同様にして追記型光ディスクを作製した。

【0025】（実施例5）光反射層を、銀-ルテニウム-イリジウム合金（ルテニウム3原子%、イリジウム1原子%）で形成した以外は、実施例1と同様にして追記型光ディスクを作製した。

（実施例6）光反射層を、銀-ルテニウム-白金合金（ルテニウム5原子%、白金3原子%）で形成した以外は、実施例1と同様にして追記型光ディスクを作製した。

【0026】（実施例7）光反射層を、銀-ルテニウム-金合金（ルテニウム7原子%、金1原子%）で形成した以外は、実施例1と同様にして追記型光ディスクを作製した。

（実施例8）基板として、予め74分間のデータに対

応するビット（凹凸）が形成されているポリカーボネート基板を用い、有機色素記録層を設けず、光反射層を、銀-ルテニウム合金（ルテニウム20原子%）で形成した以外は、実施例1と同様にして再生専用光ディスク（CD-ROM）を作製した。

【0027】（実施例9）光反射層を、銀-ルテニウム-パラジウム合金（ルテニウム10原子%、パラジウム5原子%）で形成した以外は、実施例8と同様にして再生専用光ディスクを作製した。

（比較例1）光反射層を、銀で形成した以外は、実施例1と同様にして追記型光ディスクを作製した。

【0028】（比較例2）光反射層を、銀で形成した以外は、実施例8と同様にして再生専用光ディスクを作製した。

（比較例3）光反射層を、銀-ルテニウム合金（ルテニウム30原子%）で形成した以外は、実施例1と同様にして追加型光ディスクを作製した。

【0029】（比較例4）光反射層を、銀-ルテニウム-パラジウム合金（ルテニウム20原子%、パラジウム15原子%）で形成した以外は、実施例1と同様にして追加型光ディスクを作製した。

（比較例5）光反射層を、銀-ルテニウム合金（ルテニウム0.3原子%）で形成した以外は、実施例1と同様にして追加型光ディスクを作製した。

【0030】（参考例1）光反射層を、金で形成した以外は、実施例1と同様にして追記型光ディスクを作製した。以上のようにして得られた光ディスクの中で、追記型光ディスクに対して、以下のようにしてデータの記録を行なった。CDライティングソフトウェアにより、ホストコンピュータからデータを送信・変換し、CDレコーダー（SONY製CDW-900E）により74分間のEFM信号の記録を行なった。尚、CDレコーダーの記録用ピックアップに用いられている半導体レーザの波長は780nm、光学レンズの開口径NAは0.50である。

【0031】次に、全ての光ディスクについて未記録部の反射率及びブロックエラーレートの最大値をCD用信号評価機にて測定した。CD用信号評価機の読取り用ピックアップに用いられている半導体レーザの波長は780nm、光学レンズの開口径NAは0.45である。まず、初期の反射率及びブロックエラーレートの最大値を測定し、その後、各光ディスクを高温高湿度（80℃、85%RH）の条件下に1000時間放置し、更に、通常環境下に一昼夜放置した後、再度、未記録部の反射率及びブロックエラーレートの最大値の測定を行なった。結果を表1に示す。

【0032】

【表1】

	ディスク タイプ	反射膜	反射率 (%)		最大ブロックエラ ーレート (C/S)	
			試験前	試験後	試験前	試験後
実施例 1	CD-R	AgRu3at%	70	70	27	30
実施例 2	CD-R	AgRu10at%	66	66	24	27
実施例 3	CD-R	AgRu2Rh1at%	69	69	21	24
実施例 4	CD-R	AgRu4Pd2at%	68	68	25	28
実施例 5	CD-R	AgRu3Ir1at%	69	69	28	30
実施例 6	CD-R	AgRu5Pt3at%	67	67	26	27
実施例 7	CD-R	AgRu7Au1at%	66	66	21	22
実施例 8	CD-ROM	AgRu20at%	75	75	16	18
実施例 9	CD-ROM	AgRu10Pd5at%	78	78	18	19
比較例 1	CD-R	Ag	72	71	21	264
比較例 2	CD-ROM	Ag	90	89	26	248
比較例 3	CD-R	AgRu30at%	49	49	—	—
比較例 4	CD-R	AgRu20Pd15at%	42	42	—	—
比較例 5	CD-R	AgRu0.3at%	71	70	22	210
参考例 1	CD-R	Au	69	69	24	28

【0033】実施例1～実施例9の本発明の光ディスクでは、高温高湿試験の前後において、ブロックエラーレートの最大値はほとんど変化していない。これは、参考例1の、金で形成された光反射層を有する光ディスクと同等の結果である。これに対し、銀の光反射層を有する比較例1及び比較例2では、高温高湿試験後のブロックエラーレートの最大値は、試験前の10倍程度になっている。

【0034】また、比較例3と比較例4では、反射率が小さく、追記型光ディスク(CD-R)の反射率の規格値(65%)以下となってしまう。比較例5ではルテニウムの含有率が低く、銀合金の化学的安定性が十分ではないため、ブロックエラーレートの増加が抑えられていない。以上の結果より、本発明の光記録媒体は、高い反射率と耐久性とを兼ね備えたものであることが明らかになった。

【0035】

【発明の効果】上述した請求項1及び請求項2に係る発明によれば、光反射層を、銀-ルテニウム合金、或いは、銀-ルテニウム基合金で形成したことにより、光反

射層の化学的安定性が向上し、高い反射率と優れた信頼性及び耐久性を有する光記録媒体を安価に提供することができるという効果がある。

【0036】また、請求項3に係る発明によれば、有機色素記録層による光ビームの減衰を補うのに十分な高い反射率と、優れた信頼性及び耐久性とを有する銀-ルテニウム合金、或いは、銀-ルテニウム基合金の光反射層により、高性能の追記型の光記録媒体を安価に提供することができるという効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施形態である追記型光ディスクの層構成を示す断面図

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 有機色素記録層
- 3 光反射層
- 4 保護層

(6)

特開平11-25515

【図1】

